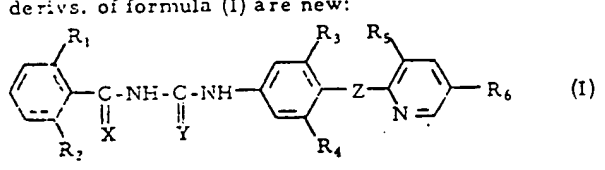
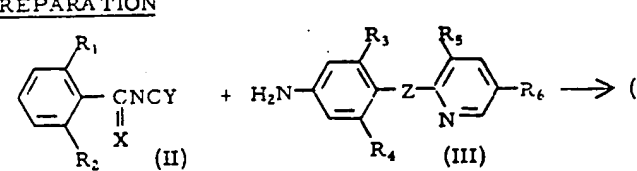


54187C/31 C02 ISHH 13.12.78 ISHIIHARA SANGYO KAISHA 13.12.78-JA-153030 (14.06.80) A01n-47/34 C07d-213/64 insecticidal (thio)urea cpds. - for controlling e.g. mosquitoes and diamond-back moth	C(7-D4, 12-B4, 12-N2). 3 48
<p>Urea derivs. of formula (I) are new:</p>  <p>(I)</p> <p>(R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are H or halogen;            R<sub>2</sub> is H, halogen or lower alkyl;            R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are H, halogen or trifluoromethyl;            X, Y and Z are oxygen or sulphur, and at least one of them is sulphur).</p> <p><b>USE/ADVANTAGES</b>            (I) are insecticides useful for the control of various harmful insects such as mosquito and diamond-back moth.            (I) gives 100% kill of mosquito larvae at 100 ppb.</p>	<p><b>PREPARATION</b></p>  <p>(II) + (III) → (I)</p> <p><b>DETAILS</b>            Reaction is pref. in an aprotic solvent, e.g. benzene, toluene, methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, dioxane, ether, MEK, acetonitrile, dimethylacetamide. The reaction temp. is 0-150°C, and the reaction time is 10 minutes to 10 hours.            (I) is generally used in the form of emulsion, powder, wettable powder, liquid, etc. The use concn. is 5-10,000 ppm, pref. 20-2,000 ppm.</p> <p><b>EXAMPLE</b>            7.2g. of 4-(3-chloro-5-trifluoromethylpyridine-2-yloxy)-3,5-dichloroaniline is dissolved in 100 ml. of dioxan. 4.0g.            54187C J55079369+</p>

of 2,6-difluorobenzoylisothiocyanate is dropwise added. Reaction is carried out for 30 minutes at 50°C. The reaction product is poured into water. The formed oily product is extd. with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The extract is washed with water followed by drying. The solvent is evapd. to give 3.0g. of N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-[3,5-dichloro-4-(3-chloro-5-trifluoromethylpyridine-2-yloxy)phenyl]thiourea, m.pt. 174-176°C. (4ppW108).

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—79369

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)6月14日

C 07 D 213/64

7138—4C

A 01 N 47/34

7142—4H

発明の数 3

C 07 D 213/70

7138—4C

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ウレア系化合物、それらの製造方法及びそれらを含む殺虫剤

草津市野村町221番地

⑯ 発明者 土岐忠昭

草津市野村町221番地

⑰ 特 願 昭53—153030

⑯ 発明者 小柳徹

⑱ 出 願 昭53(1978)12月13日

草津市西渋川2丁目6番1号

⑲ 発明者 藤川敢一

⑰ 出 願 人 石原産業株式会社

草津市西渋川2丁目6番1号

大阪市西区江戸堀1丁目3番11号

⑲ 発明者 芳賀隆弘

号

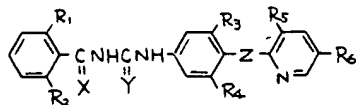
明 細 書

1. 発明の名称

ウレア系化合物、それらの製造方法及びそれらを含む殺虫剤

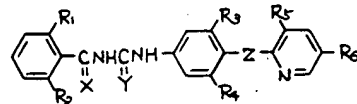
2. 特許請求の範囲

1. 一般式

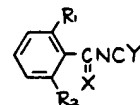


(式中  $R_1$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は水素原子又はハロゲン原子であり、 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基であり、 $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基であり、 $X$ 、 $Y$  及び  $Z$  は酸素原子又は硫黄原子であつて、 $X$ 、 $Y$  及び  $Z$  のうち少なくとも一つは硫黄原子である) で表わされるウレア系化合物。

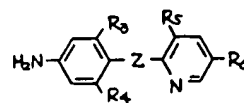
2. 一般式



(式中  $R_1$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は水素原子又はハロゲン原子であり、 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基であり、 $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基であり、 $X$ 、 $Y$  及び  $Z$  は酸素原子又は硫黄原子であつて、 $X$ 、 $Y$  及び  $Z$  のうち少なくとも一つは硫黄原子である) で表わされるウレア系化合物の製造方法であつて、一般式

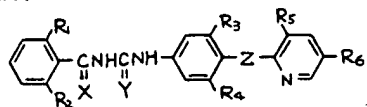


(式中  $R_1$ 、 $R_3$ 、 $X$  及び  $Y$  は前述の通り) で表わされる化合物と、一般式



(式中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  及び  $Z$  は前述の通り)  
て表わされる化合物とを反応させることを特  
徴とする。

### 3 一般式



(式中  $R_1, R_3$  及び  $R_4$  は水素原子又はハロゲン  
原子であり、 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子又は  
低級アルキル基であり、 $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子、  
ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基であり、 $X, Y$   
及び  $Z$  は酸素原子又は硫黄原子であつて、 $X, Y$  及び  
 $Z$  のうち少なくとも一つは硫黄原子である)で表わさ  
るウレア系化合物を有効成分として含有する殺虫剤。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は新規なウレア系化合物、それらの製  
造方法及びそれらを含む殺虫剤に関する。

本願第1の発明は、一般式

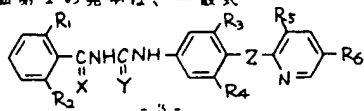


表 1

#	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$	X	Y	Z	物性mp(°C)
1	Cl	H	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	O	H	O	152~154
2	H	H	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	O	H	O	202~204
3	Cl	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	O	H	O	131~134
4	F	F	Cl	H	Cl	CF <sub>3</sub>	O	H	O	128~132
5	F	F	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	O	H	O	174~176
6	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	O	H	O	163~165
7	H	Cl	H	H	Cl	Cl	O	H	O	137~139
8	F	F	H	H	H	CF <sub>3</sub>	O	H	O	150~157
9	Br	H	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	O	H	O	180~182
10	Cl	H	H	H	H	Br	O	H	O	146~147
11	H	H	Cl	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	H	O	O	121~126
12	H	H	H	H	Cl	Cl	H	O	O	306~310
13	Cl	H	H	H	Cl	Cl	O	O	H	156~160
14	Cl	Cl	H	H	Cl	Cl	O	O	H	267~269
15	H	H	H	H	H	H	O	H	O	145~147
16	Cl	H	H	H	H	H	O	H	O	191~194
17	Cl	H	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	O	O	H	174~177
18	F	F	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	O	O	H	184~188

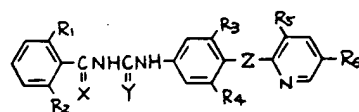
特開昭55-79369(2)

(式中、 $R_1, R_3$  及び  $R_4$  は水素原子又はハロゲ  
ン原子であり、 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子又  
は低級アルキル基であり、 $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子、  
ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基であり、  
 $X, Y$  及び  $Z$  は酸素原子又は硫黄原子であつて、  
 $X, Y$  及び  $Z$  のうち少なくとも一つは硫黄原子  
である)で表わされるウレア系化合物である。

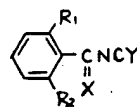
前記一般式中のハロゲン原子としては、弗素、  
塩素、臭素、イッ素が挙げられる。また低級アル  
キル基としては、メチル、エチル、n-プロピ  
ル、イソプロピルなどが挙げられる。

前記一般式で表わされる化合物の具体例とし  
て下記表1表のものが挙げられる。

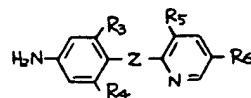
本願第2の発明は、一般式



(式中  $R_1, R_3$  及び  $R_4$  は水素原子又はハロゲ  
ン原子であり、 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子又は  
低級アルキル基であり、 $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子、  
ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基であり、  
 $X, Y$  及び  $Z$  は酸素原子又は硫黄原子であつて、  
 $X, Y$  及び  $Z$  のうち少なくとも一つは硫黄原子  
である)で表わされるウレア系化合物の製造方  
法であつて、一般式

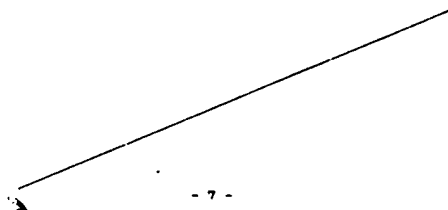


(式中  $R_1, R_2, X$  及び  $Y$  は前述の通り)で表わさ  
れる化合物と、一般式



(式中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  及び  $Z$  は前述の通り)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする。

上記の反応は好ましくは溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、イソシアナート基或はイソチオシアナート基と反応する活性基をもつていない非プロトン性溶媒であれば幅広く使用できる。例えばベンゼン、トルエン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジオキサン、エーテル、テトラヒドロフラン、ピリジン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。一般的に反応温度は  $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、反応時間は 10 分～10 時間である。



ロロピリジン-2-イルオキシ)フェニル]チオクレアの合成

4-(3,5-ジクロロピリジン-2-イルオキシ)-アニリン 1.3g をジオキサン 10 mL に溶解し、攪拌しながら 2-クロロベンゾイルイソチオシアナート 1.0g を添加し、1 時間反応を行なった。反応終了後前記合成例 1 と同様に塩化メチレンで抽出し、水洗、乾燥させて、減圧下で塩化メチレンを留去して結晶を得た。その後エタノールで結晶を洗浄し、乾燥して融点  $137 \sim 139^\circ\text{C}$  の目的物 1.3g を得た。

本発明の第 3 の発明は前記一般式で表わされるクレア系化合物を有効成分として含有する殺虫剤である。

本発明化合物は前記試験例にみる通り、殺虫剤特に殺昆虫剤として優れた活性を示す。

このものを殺虫剤の有効成分として使用するに際しては、従来の農薬の剤剤の組合と同様に農薬補助剤と共に乳剤、粉剤、水和剤、液剤などの種々の形態に製剤することができ、これら

- 9 -

特開昭 55-79369 (3)

次に本発明化合物の具体的な合成例を記載する。

合成例 1

N-(2,6-ジフルオロベンゾイル)-N'-[3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]チオクレアの合成

4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)-3,5-ジクロロアニリン 7.2g をジオキサン 100 mL に溶解し、攪拌しながら 2,6-ジフルオロベンゾイルイソチオシアナート 4.0g を少量ずつ滴下し、 $50^\circ\text{C}$  で 30 分間反応を行なった。反応終了後反応生成物を水中に投入し、生成した油状物を塩化メチレンで抽出した。得られた抽出液を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で塩化メチレンを留去して結晶 3.0g を得た。この結晶をシリカゲルカラムに吸着させ、トルエン対  $n$ -ヘキサン の比が 2 対 8 の混合溶媒で溶出させて融点  $174 \sim 176^\circ\text{C}$  の目的物 1.1g を得た。

合成例 2

N-(2-クロロベンゾイル)-N'-[4-(3,5-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]チオクレアの合成

製剤品をそのまま使用したり、或いは希釈剤で所定濃度に希釈してから使用したりすることができる。ここに言う農薬補助剤としてタルク、カオリン、ペントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン、クレー、澱粉などの固形剤、水、キシレン、トルエン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アルコールなどの液体希釈剤、乳化剤、分散剤、懸濁剤などをあけることができる。また必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、植物成長調整剤などと混用、併用することができる。この場合に一層すぐれた効果を示す場合もある。

本発明の殺虫剤は種々の有害虫、特に有害昆虫の防除に有効であり、施用は一般に有効成分  $5 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、望ましくは  $20 \sim 2000 \text{ ppm}$  の濃度でよい。なお、水性有害虫の組合は、上記の農薬剤の薬液を発生場所に散布して防除できることから、水中での使用範囲は上記以下でも有効である。

- 10 -

なお、下記の試験例中の有効成分化合物は前記第1表の化合物を表わす。

#### 試験例1

有効成分化合物を水に溶解させ、400ppmの濃度にした溶液にキャベツの葉片を約10秒間浸漬し、取出して風乾した。ペトリ皿（直径9cm）に湿った紙を敷き、その上に葉片を置いた。そこへ2～3令のコナガの幼虫を放ち、ふたをして28℃の照明付き恒温箱内に放置した。放虫後8日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めて第2表の結果を得た。

$$\text{死虫率} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

第2表

有効成分化合物	死虫率(%)	有効成分化合物	死虫率(%)
1	100	6	100
2	100	7	100
3	100	8	100
4	100	10	100
5	100	11	100

- 11 -

表の結果を得た。

第4表

有効成分化合物	死虫率(%)	
	濃度 (ppb)	
	100	40
1	100	100
3	100	-
4	100	100
5	100	100
6	100	100
7	100	50
13	100	60
14	90	50

#### 製剤例1

- (i) N-(2,6-ジフルオロベンゾイル)-N'-[3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]チオウレア 20重量部
- (ii) ジメチルスルホキシド 70重量部
- (iii) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 10重量部

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とした。

- 13 -

特開昭55-79369(4)

#### 試験例2

果液の有効成分濃度をかえることの他は前記試験例1の場合と同様にして試験を行ない、第3表の結果を得た。

第3表

有効成分化合物	死虫率(%)	
	濃度 (ppm)	
	40	4
1	100	100
2	100	60
3	100	60
4	100	100
5	100	100
6	100	100
7	100	100

#### 試験例3

直径9cmの深底シャーレに所定濃度の果液を約250ml入れ、そこへ3令のアカハシの幼虫を放ち、ふたをして28℃の照明付き恒温箱内に放置した。放虫後10日目に幼虫の生死を調査して例1の場合と同様にして死虫率を求め、第4

- 12 -

た。

#### 製剤例2

- (i) N-(2-クロロベンゾイル)-N'-[4-(3,5-ジクロロピリジン-2-イルオキシ)フェニル]チオウレア 5重量部
- (ii) タルク 95重量部

以上のものを均一に粉砕、混合して粉剤とした。

#### 製剤例3

- (i) N-(2-クロロベンゾイル)-N'-[3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)フェニル]チオウレア 50重量部

- (ii) ジークライト 45重量部

- (iii) リグニンスルホン酸ソーダ 5重量部

以上のものを均一に粉砕、混合して水和剤とした。

特許出願人 石原産業株式会社

- 14 完 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**